

## Abstract of JP10010777

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin binder giving a toner excellent in image stability without deteriorating fixability, blocking resistance and anti-offsetting property as a toner. SOLUTION: This resin binder for a toner is polyester resin consisting of acid components including dicarboxylic acid as the principal component and diol components including arom. diol and/or aliphatic diol as the principal component and contg. a compd. of a metallic element having  $\geq 3.4\text{eV}$  work function by  $\leq 300\text{ppm}$  of the total amt. of the acid components. This resin binder has 50-75 deg.C glass transition temp., 80-170 deg.C softening temp. and  $\leq 25\text{mgKOH/g}$  acid value.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-10777

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G	9/08
	9/09			3 3 1 3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-160070

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月20日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 伊藤 弘一

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 岩崎 等

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 田尻 象運

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(54) 【発明の名称】 トナー用バインダー樹脂およびトナー

(57) 【要約】

【課題】 トナーとしての定着性、耐ブロッキング性および非オフセット性を損なうことなく、画像安定性に優れたトナーが得られるバインダー樹脂を提供する。

【解決手段】 ジカルボン酸を主成分とする酸成分と、芳香族ジオールおよび／または脂肪族ジオールを主成分とするジオール成分とから構成され、仕事関数が3.4 eV以上である金属元素からなる化合物が全酸成分に対して300ppm以下であるポリエステル樹脂であって、ガラス転移温度が50～75℃、軟化温度が80～170℃、酸価が25mg KOH/g以下であるトナー用バインダー樹脂及びこれを含有するトナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸を主成分とする酸成分と、芳香族ジオールおよび／または脂肪族ジオールを主成分とするジオール成分とから構成され、仕事関数が3.4 eV以上である金属元素からなる化合物が全酸成分に対して300ppm以下であるポリエステル樹脂であって、ガラス転移温度が50～75℃、軟化温度が80～170℃、酸価が25mg KOH/g以下であることを特徴とするトナー用バインダー樹脂。

【請求項2】 金属元素が、周期律表のIV族またはV族で、4または5周期の元素であることを特徴とする請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。

【請求項3】 請求項1乃至2記載のポリエステル樹脂を主成分とするバインダー樹脂および着色剤を含有することを特徴とするトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などにおいて、静電荷像または磁気潜像の現像に用いられる乾式トナーのバインダー樹脂として有用なポリエステル樹脂に関する。さらに詳しくは、定着性、耐ブロッキング性、非オフセット性および画像安定性に優れたトナー用バインダー樹脂に関する。

## 【0002】

【従来の技術】静電荷像より恒久的な顕像を得る方法においては、光導電性感光体または静電記録体上に形成された静電荷像をあらかじめ摩擦により帯電させたトナーによって現像した後、定着される。磁気潜像の場合は、磁気ドラム上の潜像を磁性体を含むトナーによって現像した後、定着される。定着は、光導電性感光体または静電記録体上に現像によって得られたトナー像を直接融着させるか、紙やフィルム上にトナー像を転写した後、これを転写シート上に融着させることによって行われる。トナー像の融着は、溶剤蒸気との接触、加圧および加熱によって行われ、加熱方式には、電気オープンにより無接触加熱方式と加圧ローラーによる圧着加熱方式があるが、定着工程の高速化が要請される最近では主として後者が用いられている。

【0003】乾式現像方式で使用されるトナーには、1成分系トナーと2成分系トナーがある。2成分系トナーは、まずバインダー樹脂、着色剤、荷電制御剤およびその他必要な添加剤を熔融混練して十分に分散させた後、粗粉碎し、次いで微粉碎して、所定の粒度範囲に分級して製造される。1成分系トナーは、上記の2成分系のトナーの各成分の他に磁性粉を添加して同様に製造される。特に、バインダー樹脂は、トナー配合中の主成分であるため、トナーに要求される性能の大部分を支配する。このためトナー用バインダー樹脂には、トナー製造においては熔融混練工程での着色剤の分散性、粉碎工程での粉碎性等が要求され、またトナーの使用においては

定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および帯電安定性等の多様な性能が要求される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】最近では、長時間連続して印刷するような大量需要用途への適用が進み、長時間の印刷においても安定した画像が得られることができるトナーの必要性が高まってきており、トナーとして安定した帯電量を保持できることが重要となってきた。このような要求に対して、従来、一定量の荷電制御剤を使用することによって現像システムに必要な帯電量を確保する方法が一般的に行われていた。しかしながら、このような荷電制御剤による帯電量の調整では、多量の荷電制御剤の使用によっても、得られる帯電量とその安定性には限界があり、特に、長期に安定した帯電量を保持することは困難であった。また、このような荷電制御剤は、環境問題等の観点からも、その使用量や種類が限られてくるようになってきている。

【0005】一般に、トナー用バインダー樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、メタクリル系樹脂などが使用されており、モノマー組成や官能基を調整することによって、トナーとしての帯電量を高くし、帯電安定性を向上させる試みがなされていたが、未だ満足のできる帯電特性を得ることはできなかった。これらバインダー樹脂の中でも、特に、ポリエステル樹脂が帯電量の高いトナーを得ることができるものとして注目されてきており、ポリエステル樹脂の重合時に使用される金属触媒がトナーの帯電量を高める一要因であるとされている。しかしながら、ポリエステル樹脂の重合時に使用される金属触媒は、トナーの添加剤等との間で相互作用があり、やはり満足のできる帯電特性を得ることはできなかった。そこで、本発明の目的とするところは、トナーとしての定着性、耐ブロッキング性および非オフセット性を損なうことなく、画像安定性に優れたトナー用バインダー樹脂としてのポリエステル樹脂トナーを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のトナー用バインダー樹脂は、ジカルボン酸を主成分とする酸成分と、芳香族ジオールおよび／または脂肪族ジオールを主成分とするジオール成分とから構成され、仕事関数が3.4 eV以上である金属元素からなる化合物が全酸成分に対して300ppm以下であるポリエステル樹脂であって、ガラス転移温度が50～75℃、軟化温度が80～170℃、酸価が25mg KOH/g以下であることを特徴とするものである。また、本発明のトナーは、このようなポリエステル樹脂を主成分とするバインダー樹脂および着色剤を含有することを特徴とするものである。

【0007】このような本発明は、トナー用バインダー樹脂としてのポリエステル樹脂を重合する際に使用する

重合触媒として、トナーの帯電量を高めることができる特定の金属元素からなる金属化合物を、トナーへの添加剤等との間の相互作用のない範囲内で使用することによって、特定の金属化合物を特定範囲内で含有したトナー用バインダー樹脂を製造し、トナーとしての安定した帯電を長期間に渡って維持することができ、画像安定性に優れたトナーを得ることができるものである。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明のトナー用バインダー樹脂としてのポリエステル樹脂は、仕事関数( $\phi$ )が3.4 eV以上である金属元素からなる金属化合物を、全酸成分に対して300ppm以下の範囲で含有させることを特徴とするものである。このような金属化合物は、主としてポリエステル樹脂を重合する際の重合触媒に起因するものであり、重合触媒として特定の種類のものを特定の使用量で使用することによって、本発明のポリエステル樹脂を得ることができる。

【0009】本発明において、仕事関数( $\phi$ )は、原子中の電子と同様に束縛されている固体中の電子を、固体中から表面を通して真空中に取り出すために必要な最小のエネルギーであり、金属元素に高真空中で光を照射した際に放出される電子を測定する光電子放出法で測定された値をいう。このような仕事関数( $\phi$ )が3.4 eV以上である金属元素からなる金属化合物をポリエステル樹脂に含有させることによってトナーの帯電量を高くすることができるものであり、好ましくは仕事関数( $\phi$ )が3.5 eV以上の金属元素からなる金属化合物である。

【0010】仕事関数( $\phi$ )が3.4 eV以上である金属元素としては、アルミニウム、コバルト、クロニウム、ゲルマニウム、モリブデン、ニッケル、アンチモン、セレン、錫、テルル、チタニウム、バナジウム、亜鉛等が挙げられ、好ましくはゲルマニウム、アンチモン、錫、チタン、亜鉛であり、特に好ましくは周期律表におけるⅠV族またはⅤ族で4あるいは5周期の元素であるゲルマニウム、アンチモン、錫、チタニウムである。また、このような金属元素からなる金属化合物としては、例えば、酢酸マンガン4水和物、酢酸コバルト1水和物、酢酸亜鉛2水和物、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン、チタンテトラブドキシド、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-エチルヘキソキシド、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫アセトキシド、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ジウラレート、ジブチル錫スルフィド、ジブチル錫マレエート等が挙げられ、いずれもポリエステル樹脂の重合触媒として使用することができ、単独または2種以上を混合して使用することができる。中でも、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン、ジブチル錫オキシド、チタンテトラエトキシドが好ましく、さらに好ましくは三酸化アンチモン、チタンテトラエトキシドである。

【0011】これら金属化合物は、ポリエステル樹脂中に300ppm以下の範囲で含有させることが重要であり、好ましくは200ppm以下の範囲、さらに好ましくは100ppm以下の範囲である。この含有量が300ppmを超えると、トナーの添加剤と反応したり、電荷の打消し合いが生じる等の相互作用が生じ、トナーとしての帯電安定性が低下するためである。

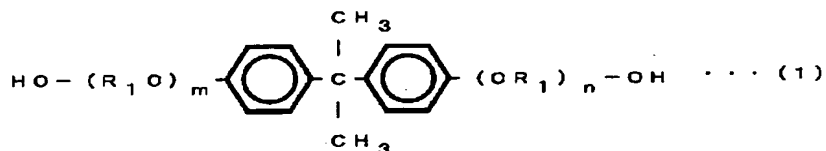
【0012】本発明のポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、フタル酸、セバシン酸、イソデシル琥珀酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸及びそれらの低級アルキルエステルあるいは酸無水物等が挙げられる。これらジカルボン酸の低級アルキルエステルとしては、例えば、モノメチルエステル、モノエチルエステル、ジメチルエステル、ジエチルエステル等が挙げられる。中でも、テレフタル酸、イソフタル酸やアジピン酸あるいはこれらの低級アルキルエステルが好ましい。これらジカルボン酸は、単独または2種以上を組合せて使用することができる。本発明において、ジカルボン酸は、ポリエステル樹脂のガラス転移温度を調整し、トナーの耐ブロッキング性および定着性を向上させるもので、全酸成分中に70~100モル%の範囲で含有することが好ましく、さらに好ましくは90~100モル%の範囲、より好ましくは95~100モル%の範囲である。

【0013】特に、テレフタル酸やイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸は、ポリエステル樹脂のガラス転移温度を上げ、トナーの耐ブロッキング性の向上に寄与し、その持つ疎水性のためトナーの耐湿性向上にも効果がある。従って、芳香族ジカルボン酸は、全酸成分に対して50モル%以上であることが必要であり、好ましくは60モル%以上の範囲である。中でも、テレフタル酸系のものはバインダー樹脂のガラス転移温度をアップさせるのに効果があり、またイソフタル酸系のものは反応性を高める効果があるので目的によってその使用バランスを変えて用いることが好ましい。一方、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸は、トナーの定着性や耐ブロッキング性に大きく影響を与えるので、これらの特性を考慮して使用する必要があり、全酸成分に対して30モル%以下の範囲で使用することが好ましい。

【0014】また、本発明においては、ポリエステル樹脂を構成する成分として、必要に応じて3価以上の多価カルボン酸あるいは3価以上の多価アルコールを使用することができる。3価以上の多価カルボン酸あるいは3価以上の多価アルコールは、ポリエステル樹脂の反応を促進させるとともに、分子量や分子量分布を調整するものであり、トナーの融着性、フィルミング性を向上させることができる。3価以上の多価カルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリ

カルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸およびこれらの酸無水物等が挙げられる。中でも、トリメリット酸、トリメリット酸無水物が好ましい。また、3価以上の多価アルコールとしては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントラロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。中でも、トリメリット酸およびその酸無水物、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンが好ましい。これら3価以上の多価カルボン酸あるいは3価以上の多価アルコールは、単独または2種以上を組合せて使用することができる。

【0015】本発明においては、3価以上の多価カルボ



【0018】(式中、R<sub>1</sub>は炭素数3以下のアルキレン基であり、mおよびnは自然数である。)

芳香族ジオールとしては、例えば、ポリオキシエチレン-(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2.8)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(3.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のエチレンキサイドを付加したビスフェノールA誘導体、ポリオキシプロピレン-(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.8)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(3.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のプロピレンオキサイドを付加したビスフェノールA誘導体等があげられ、これらは単独または2種以上を組合せて使用することができる。

【0019】特に、ポリエステル樹脂のガラス低温度を上げ樹脂強度を付与するためには、プロピレンオキサイドを付加したビスフェノールA誘導体が好ましく、ポリエステル樹脂の低分子量成分を低減させるためには、エチレンキサイドを付加したビスフェノールA誘導体が好

ましく、また3価以上の多価アルコールの使用量は、重合度あるいは分子量とガラス転移温度とのバランスを考慮して選定することができるが、全酸成分に対して30モル%以下の範囲で使用する事が好ましく、さらに好ましくは27モル%以下の範囲である。これは、3価以上の多価カルボン酸および/または3価以上の多価アルコールが、30モル%を超えるとポリエステル樹脂の熔融粘度が高くなり、トナーの定着性が低下する傾向にあるためである。

【0016】さらに、本発明のポリエステル樹脂を構成する芳香族ジオールは、ポリエステル樹脂のガラス転移温度を上げ樹脂強度を付与し、ポリエステル樹脂の低分子量成分を低減させるものであり、トナーの耐ブロッキング性を良好とするとともに、樹脂の反応性を制御するための成分であり、一般式(1)で示されるような芳香族ジオールを使用することができる。

【0017】

【化1】

ましい。中でも、2.1 ≤ n ≤ 2.5であるポリオキシプロピレン(n)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリエステル樹脂の2.0 ≤ n ≤ 3.0であるポリオキシエチレン(n)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

【0020】これら芳香族ジオールは、高温で熱分解を起こしやすいため、高い反応性を必要とするジカルボン酸と併用する場合には、全酸成分に対して20~110モル%の範囲で使用する事が好ましく、さらに好ましくは25~105モル%の範囲である。これは、芳香族ジオールが20モル%未満では、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低下する傾向にあり、トナーの耐ブロッキング性が低下する傾向にあるためである。また、芳香族ジオールが110モル%を超えると、反応性が著しく低下し目的の重合度まで反応が進行しなくなるためである。

【0021】本発明のポリエステル樹脂を構成する脂肪族ジオールは、樹脂の縮重合反応速度を向上させるものであり、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA等が挙げられ、これらは単独または2種以上を組合せて使用することができる。中

でも、トナーとしての定着性の点から、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオールが好ましい。脂肪族ジオールは、全酸成分に対して5～110モル%の範囲で使用するが好ましく、さらに好ましくは10～105モル%の範囲である。これらは、脂肪族ジオールが5モル%未満では、反応性が著しく低下し目的の重合度まで反応が進行しなくなる傾向にあり、110モル%を超えるとポリエステル樹脂のガラス転移温度や樹脂強度の低下を招きやすくなり、トナーの耐ブロッキング性が低下する傾向にあるためである。

【0022】以上の構造からなる本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度が50～75℃、軟化温度が80～170℃、酸価が25mg KOH/g以下であることが必要である。これは、ガラス転移温度が50℃未満ではトナーとしての耐ブロッキング性に劣り、逆に75℃を超えると耐ブロッキング性は良好であるが、トナーとしての定着性能が著しく低下するためであり、好ましくは52～73℃の範囲である。また、軟化温度が80℃未満では、トナーとしての定着性能は向上するが、ポリエステル樹脂の凝集力が極端に低下し十分な非オフセット性が得られなくなるためであり、逆に170℃を超えると非オフセット性は向上するが、トナーとしての定着性能が極端に低下するためであり、好ましくは85～165℃の範囲である。さらに、酸価が2mg KOH/gを超えると、トナーとしての帯電量が環境により変化しやすくなり、帯電安定性が低下するためであり、好ましくは20mg KOH/g以下の範囲である。

【0023】また、本発明のポリエステル樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、ピークの分子量が1500～20000の範囲にあり、重量平均分子量(Mw)が60000以上で、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が20以上の範囲であることが好ましい。これは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布におけるピークの分子量が1500未満であると、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低下してトナーとしての耐ブロッキング性が低下する傾向にあり、逆に20000を超えるとトナーとしての定着性が損なわれる傾向にあり、好ましくは2000～15000の範囲である。また、重量平均分子量(Mw)が60000未満であったりMw/Mnが20未満であると、トナーとしての非オフセット性が低下する傾向にあるためである。

【0024】さらに、本発明のポリエステル樹脂を、フルカートナー用のバインダー樹脂として使用する場合には、重量平均分子量(Mw)が2000～60000で、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.5～20の範囲であることが好ましい。これは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ

フィーによる分子量分布におけるピークの分子量が1500未満であると、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低下してトナーとしての耐ブロッキング性が低下する傾向にあり、逆に20000を超えるとトナーとしての定着性が損なわれる傾向にあり、好ましくは2000～15000の範囲である。また、重量平均分子量(Mw)が2000未満であると、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低下してトナーとしての耐ブロッキング性が低下する傾向にあり、逆に60000を超えるとポリエステル樹脂の粘度が高くなりトナーとしての定着性が低下する傾向にあるり、好ましくは3000～58000の範囲である。さらに、Mw/Mnが1.5未満であると、トナーとしての耐ブロッキング性が低下する傾向にあり、逆に20を超えるとトナーとしての発色性や定着性が低下する傾向にある。

【0025】本発明のポリエステル樹脂の製造においては、上記の重合成分を反応釜に仕込み、加熱昇温して、エステル化反応またはエステル交換反応を行う。この時、前述したような仕事関数( $\phi$ )が3.4eV以上である金属元素からなる金属化合物を重合触媒として使用する。次いで、常法に従って該反応で生じた水またはアルコールを除去する。その後引き続き重合反応を実施するが、このとき150mmHg以下の真空下でジオール成分を留出除去させながら縮重合を行う。この縮重合においても、必要に応じて、前述したような仕事関数( $\phi$ )が3.4eV以上である金属元素からなる金属化合物を重合触媒として使用することができる。この際、使用する重合触媒の合計量が300ppm以下の範囲となるようにすることが必要である。これは、重合触媒の使用量が300ppmを超えると、ポリエステル樹脂中に含有される金属化合物の含有量が増加し、トナーの添加剤と反応したり、電荷の打消し合いが生じる等の相互作用が生じ、トナーとしての帯電安定性が低下するためである。

【0026】本発明のポリエステル樹脂の製造方法において、エステル化反応を行った後に縮重合を行う場合には、最終的に重合が完結する時点での縮重合の反応温度がエステル化の反応温度よりも10℃以上低くなるような重合条件とすることが好ましい。また、エステル交換反応を行った後に縮重合を行う場合には、最終的に重合が完結する時点での縮重合の反応温度がエステル交換の反応温度よりも5℃以上低くなるような重合条件とすることが好ましい。さらに、エステル化またはエステル交換反応が終了した後に冷却を行いながら縮重合反応を行う際に、目標とする縮重合反応温度までの冷却時間を3時間以内とすることが好ましく、さらに好ましくは2.5時間以内である。この冷却時間が3時間を超えると、縮重合の反応速度が大きくなり、反応が進み過ぎる傾向にあるため、得られるポリエステル樹脂の物性制御が困難となるためである。

【0027】本発明のトナーは、上記のようなポリエステル樹脂をバインダー樹脂の主成分として含有するものであり、スチレン系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、スチレン-ブタジエン系共重合体、エポキシ系樹脂等の他の樹脂と併用してバインダー樹脂とすることもできる。また、本発明のトナーは、上記のようなバインダー樹脂を60重量%以上含有するとともに、無機顔料、有彩色の染料および有機顔料等の着色剤、ポリオレフィンワックス等のワックス類、テフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデン等の滑剤、負帯電性または正帯電性の荷電制御剤、離型剤、磁性材、流動改質剤等を必要に応じて配合し、得られた配合物を、例えば、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等を用いて熔融混練した後に、ジェットミル、風力分級機等を用いて粉碎・分級し所定の平均粒径とすることによって製造することができる。

【0028】本発明のトナーに使用できる着色剤としては、公知の着色剤を使用することができ、例えば、カーボンブラック、鉄黒、ニグロシン、ベンジンイエロー、キナクドリ、ローダミンB、フタロシアニンブルー等が挙げられる。荷電制御剤としては、公知の負帯電性または正帯電性の荷電制御剤を使用することができ、例えば、Al、Ba、Ca、Cd、Co、Cu、Fe、Hg、Mg、Mn、Ni、Pb、Sn、Sr、Zn等の2価以上の金属を含む有機性の塩類や錯体等の有機金属化合物が挙げられる。有機金属化合物としては、上記金属のカルボン酸塩、アルコキシレート、有機金属錯体、キレート化合物等が挙げられる。これら荷電制御剤は、バインダー樹脂100重量部に対して0.1~10重量部程度の範囲で使用することができる。

#### 【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例および比較例における性能評価は以下の方法を用いて行った。

#### ガラス転移温度(℃)

島津製作所社製示差走査熱量計を用い、昇温速度5℃/分で測定した時のガラス転移温度近傍の吸熱曲線の接線と、ベースラインとの接点をガラス転移温度とした。

#### 軟化温度(℃)

島津製作所社製フローテスター(CFT-500)を用いて、ノズル1.0mmφ×10mmL、荷重30kgf、昇温速度3℃/分の等速昇温で測定し、サンプル量1.0g中の半分が流出した時の温度を軟化温度(℃)とした。

#### 【0030】組成分析

樹脂をヒドラジンで加水分解し、液体ガスクロマトグラフィーで定量した。

#### 分子量分布、重量平均分子量、数平均分子量

テトラヒドロフランを溶媒として、カラムGMHLを3本有する東ソー社製ゲルパーミエーションクロマトグラ

フィー(HCL-8200)を用いて測定した。

#### 酸価

KOH溶液による滴定法により測定した。組成分析は、樹脂をヒドラジンで加水分解し、液体クロマトグラフィーで定量した。

#### 【0031】定着性

##### (1)フルカラートナー

温度を自由に变化させることができ、ブレードを有するフルカラー複写機を用いて、印刷速度10枚/分で印刷した時の紙への定着性を、以下の基準で評価した。

◎:120℃以下で定着が可能。

○:121~135℃で定着が可能。

×:135℃以上で定着が可能。

##### 【0032】(2)フルカラー以外のトナー

温度を自由に变化させることができ、ローラー速度を150mm/秒に設定した複写機を用いて、定着ローラーにトナーが移行しない最低温度(最低定着温度)を測定し、以下の基準で評価した。

◎:最低定着温度が140℃以下である。

○:最低定着温度が141~150℃である。

△:最低定着温度が151~160℃である。

×:最低定着温度が160℃を超える。

#### 【0033】非オフセット性

温度を自由に变化させることができ、ローラー速度を150mm/秒に設定した複写機を用いて、定着ローラーにトナーが移行した温度を測定し、以下の基準で評価した。

◎:220℃以上である。

○:200~219℃である。

△:180~199℃である。

×:180℃未満である。

#### 【0034】耐ブロッキング性

50mlのガラス性サンプル瓶中にトナー5gを入れ、50℃の恒温槽中に24時間放置した後、室温まで冷却し、その凝集度を観察し、次の基準で評価した。評価A、Bであれば、耐ブロッキング性が良好であるとした。

◎:サンプル瓶を逆さにしただけでトナーが分散する。

○:サンプル瓶を逆さにし、2~3回叩くとトナーが分散する。

×:サンプル瓶を逆さにし、4回以上叩くとトナーが分散する。

#### 【0035】画像安定性

温度を自由に变化させることができ、ローラー速度を150mm/秒に設定した複写機を用いて1万枚の印刷を行い、初期の帯電量および画像濃度と最終の帯電量および画像濃度を、以下の基準で評価した。

◎:帯電量、画像濃度が安定している。

○:帯電量に若干の変化はあるが、画像濃度の変化が少ない。

△：帯電量、画像濃度に変化があるが、添加剤によって改良可能な範囲である。

×：帯電量、画像濃度の変化が著しい。

#### 【0036】実施例1～4

表1に示す仕込み組成の各原料を蒸留塔を備えた反応容器に投入した。さらに、重合触媒として三酸化アンチモン（アンチモンの仕事関数（ $\phi$ ）＝4.31 eV）を全酸成分に対して表1に示す量で添加し、攪拌回転数120rpmに保ち、反応系内の温度が265℃となるように昇温し、常圧下で反応系から水が留出が開始してからエステル化反応を約8時間行い、水の留出がなくなった時点でエステル化反応を終了させた。その後、反応系内の温度を250℃まで冷却し（実施例4では230℃まで冷却）、さらに反応系内の真空度を約40分かけて約1.0mmHgとなるまで減圧し、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を行った。縮合反応においては、反応系の粘度の上昇とともに真空度を上昇させ、所望の軟化温度に到達した時点で反応系の圧力を常圧に戻し、透明のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂の組成分析の結果を表1に、ガラス転移温度、軟化温度、酸価、分子量分布、重量平均分子量（Mw）および重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）の測定結果を表2に示した。

【0037】得られたポリエステル樹脂92重量部と、カーボンブラック（三菱化学社製#44）5重量部、ワックス（三洋化成社製660P）2重量部および荷電制御剤（オリエント社製S-34）1重量部を、ミキサーを用いて30分間混合した後、インターナルミキサーを用いて内温をポリエステル樹脂の軟化温度として熔融混練を30分間行った。次いで、冷却したトナー塊をジェットミル微粉砕機を用いて微粉砕を行い、分級機でトナー粒子の粒径を整え、平均粒径7 $\mu$ mのトナーを得た。得られたトナーの定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性の評価を行い、その結果を表2に示した。

#### 【0038】実施例5～9

表1に示す仕込み組成の各原料を用いるとともに、重合触媒として三酸化アンチモン（アンチモンの仕事関数（ $\phi$ ）＝4.31 eV）、テトラチタンエオキシド（チ

タニウムの仕事関数（ $\phi$ ）＝4.2 eV）、ジブチル錫オキシド（錫の仕事関数（ $\phi$ ）＝3.62 eV）を全酸成分に対して表1に示す量で添加し以外は、実施例1と同一条件で重合を行い、透明のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂の組成分析の結果を表1に、ガラス転移温度、軟化温度、酸価、分子量分布、重量平均分子量（Mw）および重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）の測定結果を表2に示した。得られたポリエステル樹脂を用いて、実施例1と同一条件でトナー化し、得られたトナーの定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性の評価を行い、その結果を表2に示した。

#### 【0039】実施例10～13

表1に示す仕込み組成の各原料を蒸留塔を備えた反応容器に投入した。さらに、重合触媒として三酸化アンチモン（アンチモンの仕事関数（ $\phi$ ）＝4.31 eV）、テトラチタンエオキシド（チタニウムの仕事関数（ $\phi$ ）＝4.2 eV）を全酸成分に対して表1に示す量で添加し、攪拌回転数120rpmに保ち、反応系内の温度が265℃となるように昇温し、常圧下で反応系から水が留出が開始してからエステル化反応を約8時間行い、水の留出がなくなった時点でエステル化反応を終了させた。その後、反応系内の温度を250℃まで冷却し（実施例4では230℃まで冷却）、さらに反応系内の真空度を約40分かけて約1.0mmHgとなるまで減圧し、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を行った。その後、所望の軟化温度に到達した時点で反応系の圧力を常圧に戻し、透明のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂の組成分析の結果を表1に、ガラス転移温度、軟化温度、酸価、分子量分布、重量平均分子量（Mw）および重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）の測定結果を表2に示した。得られたポリエステル樹脂94重量部と、フタロジアニンブルー2重量部、および荷電制御剤5重量部を用いて、実施例1と同様の方法でフルカラー用のシアントナーを得た。得られたトナーの定着性、耐ブロッキング性および画像安定性の評価を行い、その結果を表2に示した。

#### 【0040】

【表1】



	仕込み組成 (モル%)						樹脂組成 (モル%)						金属化合物 (重合触媒) (ppm)				
	TPA	TMA	NDCA	EG	ジオキ	CHDM	TPA	TMA	NDCA	EG	ジオキ	CHDM	Sb	Ti	Sn	Ca	
実施例 1	85	15	-	80	50	-	85.1	14.9	-	55.7	50.3	-	300	-	-	-	
" 2	85	15	-	80	50	-	85.3	14.7	-	66.5	50.5	-	200	-	-	-	
" 3	85	15	-	90	40	-	84.9	15.1	-	77.2	40.0	-	100	-	-	-	
" 4	85	15	-	105	25	-	85.1	14.9	-	91.8	25.2	-	80	-	-	-	
" 5	85	15	-	80	50	-	85.2	14.8	-	66.6	50.1	-	-	25	-	-	
" 6	85	15	-	80	50	-	84.8	15.2	-	66.2	50.5	-	-	-	100	-	
" 7	83	27	-	35	105	-	82.8	27.2	-	33.5	104.9	-	90	10	-	-	
" 8	98	7	-	55	50	-	93.2	6.8	-	52.2	50.3	-	-	50	-	-	
" 9	80	20	-	50	80	-	79.9	20.1	-	47.0	79.8	-	-	15	-	-	
" 10	100	-	-	50	60	-	100	-	-	40.3	60.1	-	-	30	-	-	
" 11	97	3	-	25	85	-	96.6	3.4	-	15.6	85.1	-	90	10	-	-	
" 12	76	24	-	60	30	50	75.9	24.1	-	54.9	30.1	50.1	50	15	-	-	
" 13	100	-	-	25	60	20	100	-	-	22.0	60.1	20.2	-	10	-	-	

【0041】

【表2】

	樹脂特性						トナー特性			
	ガラス転移 温度(℃)	軟化温度 (℃)	酸価 (mgKOH/g)	ピークの分 子量	重量平均 分子量	Mw/Mn	定着性 <sup>1)</sup>	非オフセット性	耐ブロッキング <sup>*</sup> 性	画像安定性
実施例1	62.0	140	7.0	4,300	128,000	40.0	○	◎	◎	△
" 2	61.9	139	8.0	4,400	123,000	38.0	○	◎	◎	○
" 3	57.3	142	8.3	4,900	130,000	42.0	○	◎	○	◎
" 4	52.0	138	6.0	5,100	129,000	37.0	○	◎	○	◎
" 5	60.9	140	6.0	4,500	132,000	38.8	○	◎	◎	◎
" 6	60.5	141	5.8	4,600	131,000	38.3	○	◎	◎	○
" 7	58.0	132	14.0	2,800	200,000	45.0	◎	◎	○	◎
" 8	73.0	165	11.0	6,600	92,100	25.0	○	◎	◎	◎
" 9	56.0	120	10.0	3,300	65,000	20.0	◎	○	○	◎
" 10	60.7	107	6.0	6,800	7,400	2.0	◎	—	◎	◎
" 11	65.2	115	7.0	14,500	17,400	2.4	○	—	◎	◎
" 12	58.3	114	8.3	3,500	57,600	19.5	○	—	○	◎
" 13	52.0	85	19.8	2,100	3,100	1.6	◎	—	○	○

注1)：実施例1～9は定着性(2)に従って評価、実施例10～13は定着性(1)に従って評価

#### 【0042】比較例1～6

表3に示す仕込み組成の各原料を用いるとともに、重合触媒として三酸化アンチモン(アンチモンの仕事関数 $(\phi)=4.31\text{ eV}$ )、ジブチル錫オキシド(錫の仕事関数 $(\phi)=3.62\text{ eV}$ )、テトラチタンエオキシド(チタニウムの仕事関数 $(\phi)=4.2\text{ eV}$ )、酢酸カルシウム1水和物(カルシウムの仕事関数 $(\phi)=2.82\text{ eV}$ )を全酸成分に対して表3に示す量で添加し以外は、実施例1と同一条件で重合を行い、透明のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂の組成分析の結果を表3に、ガラス転移温度、軟化温度、酸価、分子量分布、重量平均分子量(Mw)および重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の測定結果を表4に示した。得られたポリエステル樹脂を用いて、実施例1と同

一条件でトナー化し、得られたトナーの定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性の評価を行い、その結果を表4に示した。

#### 【0043】比較例7～8

表3に示す仕込み組成の各原料を用いるとともに、重合触媒として三酸化アンチモン(アンチモンの仕事関数 $(\phi)=4.31\text{ eV}$ )、テトラチタンエオキシド(チタニウムの仕事関数 $(\phi)=4.2\text{ eV}$ )を全酸成分に対して表3に示す量で添加し以外は、実施例10と同一条件で重合を行い、透明のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂の組成分析の結果を表3に、ガラス転移温度、軟化温度、酸価、分子量分布、重量平均分子量(Mw)および重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の測定結果を表4に示した。得られたポリエステル

樹脂を用いて、実施例10と同一条件でトナー化し、得られたトナーの定着性、耐ブロッキング性および画像安定性の評価を行い、その結果を表4に示した。

【0045】

【表4】

【0044】

【表3】

	仕込み組成 (モル%)						樹脂組成 (モル%)						金属化合物 (重合触媒)				(ppm)
	TPA	TMA	NDCA	EG	ジオールA	CHDM	TPA	TMA	NDCA	EG	ジオールA	CHDM	Sb	Tl	Sn	Ca	
比較例1	85	15	-	30	50	-	85.2	14.8	-	66.9	50.1	-	800	-	-	-	
" 2	60	40	-	40	130	-	59.9	40.1	-	32.9	130.1	-	-	-	1000	-	
" 3	85	15	-	30	50	-	85.1	14.9	-	67.0	49.9	-	-	-	-	200	
" 4	80	20	-	127	3	-	79.9	20.1	-	124.0	3.2	-	80	-	-	-	
" 5	64	6	30	55	50	-	63.9	6.1	-	52.0	50.1	-	-	50	-	-	
" 6	99	1	-	85	20	-	99.1	0.9	30.0	80.9	20.1	-	300	-	-	-	
" 7	100	-	-	50	60	-	100	-	-	40.3	60.1	-	500	-	-	-	
" 8	100	-	-	3	100	-	100	-	-	2.5	100.1	-	-	50	-	-	

	樹脂特性						トナー特性			
	ガラス転移 温度(℃)	軟化温度 (℃)	酸価 (mgKOH/g)	ビークの分 子量	重量平均 分子量	Mw/Mn	定着性 <sup>2)</sup>	非オフセット性	耐「ブロッキング」 性	画像安定性
比較例 1	61.9	141	6.9	4,200	127,000	39.8	○	◎	◎	×
” 2	40.0	130	21.0	2,100	329,000	64.8	◎	◎	×	×
” 3	63.0	140	7.3	4,100	128,000	40.2	○	◎	◎	×
” 4	40.0	125	6.0	3,200	66,000	20.2	◎	○	×	◎
” 5	84.0	195	13.0	9,500	132,600	35.9	×	◎	◎	◎
” 6	73.0	192	11.0	25,000	34,000	3.5	×	×	◎	△
” 7	60.5	108	6.2	6,900	7,500	2.1	◎	—	◎	×
” 8	34.5	70	32.0	1,100	1,300	1.2	◎	—	×	×

注 2) : 比較例 1～6 は定着性 (2) に従って評価、比較例 7～8 は定着性 (1) に従って評価

【0046】表中で用いた化合物は次のものを表わす。

TPA : テレフタル酸

TMA : 無水トリメリット酸

NDCA : ナフタレンジカルボン酸

EG : エチレングリコール

ジオールA : ポリオキシプロピレンー (2, 3) - 2,

2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン

CHDM : シクロヘキサジメタノール

Sb : 三酸化アンチモン

Ti : テトラチタンエトキシド

Sn : ジブチル錫オキシド

Ca : 酢酸カルシウム 1 水和物

【0047】

【発明の効果】本発明は、仕事関数 (φ) によって規定される特定の金属元素からなる金属化合物の含有量を特定量以下としたポリエステル樹脂をトナーのバインダー樹脂として使用することによって、トナーとしての定着性、耐ブロッキング性および非オフセット性を損なうことなく、画像安定性に優れたトナーを提供することができものである。